



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 43 33 127 A 1

51 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C23F 11/16  
H 05 K 3/28

21 Aktenzeichen: P 43 33 127.0  
22 Anmeldetag: 29. 9. 93  
48 Offenlegungstag: 30. 3. 95

DE 43 33 127 A 1

11 Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

22 Erfinder:  
Schröder, Ulrich, Dr., 67227 Frankenthal, DE; Keller,  
Harald, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Dembowski,  
Jürgen, Dr., 67307 Gölthheim, DE; Kohl, Veronika, Dr.,  
64295 Darmstadt, DE; Wagner, Norbert, Dr., 67112  
Mutterstadt, DE

54 Verfahren zum Schutz von lötfähigen Kupfer- und Kupferlegierungsflächen vor Korrosion

57 Verfahren zum Schutz von lötfähigen Kupfer- und Kupferlegierungsflächen vor Korrosion unter dem Einfluß der Atmosphäre, indem man die Metalloberflächen mit einer Lösung einer oder mehrerer Schwefelverbindungen I  
 $R^2-A^1-S-R^1$   
bei denen  
 $R^1$  Wasserstoff oder einen Rest der Formel  $-S-A^2-R^3$  bezeichnet,  
 $A^1$  und  $A^2$  geradkettige oder verzweigte  $C_4$ - bis  $C_{30}$ -Alkylgruppen bedeuten und  
 $R^2$  und  $R^3$  für Wasserstoff oder Hydroxylgruppen stehen, in Kontakt bringt, gegebenenfalls nachspült und anschließend trocknet.

DE 43 33 127 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Schutz von lötfähigen Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen, wobei deren Lötfähigkeit nach Durchführung dieses Verfahrens und nach Lagerung unter dem Einfluß der Atmosphäre erhalten oder sogar verbessert wird.

Die Lagerung unter dem Einfluß der Atmosphäre beeinträchtigt das Aussehen kupferner Gegenstände sowie die Lötfähigkeit des Kupfers, was auf dem Gebiet der Elektronik und hier besonders bei Leiterplatten ein großes Problem darstellt.

Üblicherweise werden freiliegende Kupferflächen auf Leiterplatten überwiegend durch Heißverzinnung oder durch galvanische Abscheidung von Zinn oder einer Blei/Zinn-Legierung geschützt und somit lötfähig erhalten. Im Anschluß an die galvanische Abscheidung ist in der Regel jedoch ein Umschmelzprozeß erforderlich.

Zur Vermeidung dieser technisch aufwendigen und deshalb kostspieligen Heißverzinnungs- und Abscheidungsprozesse wurden einfachere Verfahren vorgeschlagen, die der temporären Erhaltung der Lötfähigkeit von freiliegenden Kupferflächen auf Leiterplatten dienen. Diese Verfahren sehen die Behandlung von Kupferoberflächen mit Lösungen vor, die bestimmte schützende Wirkstoffe enthalten.

So betrifft die DE-A 20 03 175 (1) die Verwendung von 2-Alkylimidazolen mit einer langen geradkettigen Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen in der 2-Position und Wasserstoff oder einer niederen Alkylgruppe in der 4-Position oder deren Säureadditionssalzen als schützende Mittel für vor der Einwirkung der Atmosphäre zu schützende Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen.

Die EP-A 178 864 (2) betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Leiterplatten unter Mitverwendung von wässrigen Lösungen von Säureadditionssalzen von 2-Alkylimidazolen, wie sie in (1) beschrieben werden.

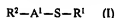
Der Nachteil bei der Verwendung solcher 2-Alkylimidazole liegt in der geringen Temperaturstabilität der hiermit erzeugten Schutzschichten. Wenn eine mit einem solchen Schutz ausgerüstete Leiterplatte zur Härtung des Klebers von oberflächenmontierbaren Bauteilen erwärmt wird oder in zwei Lötchritten bestückt werden soll, wird die Schutzschicht zerstört, wobei die Produkte des thermischen Abbaus die nachfolgende Lötung beeinträchtigen oder verhindern.

P.E. Laibinis und G.M. Whitesides beschreiben in J. Am. Chem. Soc. 1992, Vol. 114, S. 9022—9028 (3) die Verlangsamung der Oxidation von Kupfer durch Adsorption von n-Alkantholen in einer monomolekularen Schicht auf der Metalloberfläche. Als hierfür geeignete Schwefelverbindungen werden C<sub>6</sub>- bis C<sub>22</sub>-n-Alkanthiole genannt. Die Schwefelverbindungen werden als Lösung, beispielsweise in Isooctan, auf die Kupferoberflächen aufgebracht.

Y. Yamamoto, H. Nishihara und K. Aramaki beschreiben in J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 2 (1993), S. 436—443 (4) ebenfalls die Korrosionsschutzwirkung von C<sub>6</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkantholen sowie von ω-Hydroxyalkantholen für Kupferoberflächen durch Ausbildung monomolekularer Schichten. Als derartige Schwefelverbindungen wurden 1-Hexanthiol, 1-Dodecanthiol, 1-Octadecanthiol, 1-Docosanthiol und 1-Mercapto-1-undecanol getestet. Die Schwefelverbindungen wurden als Lösung, beispielsweise in Ethanol, Acetonitril oder Wasser, auf die Kupferoberflächen aufgebracht.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren bereitzustellen, bei dem durch Behandlung mit der Lösung eines geeigneten Wirkstoffs ein Schutz für Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen erzeugt wird, wobei die erzeugte Schutzschicht temperaturstabil ist und nach einer thermischen Belastung eine Lötung auf einer solchen Oberfläche möglichst wenig behindert wird.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Schutz von lötfähigen Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen von Korrosion unter dem Einfluß der Atmosphäre gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung einer oder mehrerer Schwefelverbindungen der allgemeinen Formel I



in der

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder einen Rest der Formel  $-S-A^2-R^3$  bezeichnet,

A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> geradkettige oder verzweigte C<sub>4</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkylgruppen bedeuten und

R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Hydroxylgruppen stehen,

in Kontakt bringt, gegebenenfalls nachspült und anschließend trocknet.

Aufgrund der negativen Erfahrungen mit den 2-Alkylimidazolen gemäß (1) bzw. (2) war es überraschend, daß man mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine erheblich größere Korrosionsschutzwirkung und einen erheblich besseren Erhalt der Lötfähigkeit erreichen kann. In einigen Fällen kann die Lötfähigkeit nicht nur erhalten, sondern sogar verbessert werden.

Besonders überraschend war hierbei, daß die Lötfähigkeit nicht durch die — wie in (3) und (4) beschrieben — kovalent gebundenen organischen Molekülen bzw. deren Abbauprodukte nach Behandlung der beschichteten Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen bei hohen Temperaturen beeinträchtigt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sogar an ungereinigten, d. h. nicht vorgereinigten Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen mit guten Ergebnissen durchgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise für den Korrosionsschutz von Leiterplatten angewandt.

Als Schwefelverbindungen I eignen sich:

— Alkanthiole (R<sup>1</sup> = R<sup>2</sup> = Wasserstoff)

— ω-Hydroxyalkanthiole (R<sup>1</sup> = Wasserstoff, R<sup>2</sup> = Hydroxyl)

— Alkyldisulfide (R<sup>1</sup> = —S—A<sup>2</sup>—R<sup>3</sup>, R<sup>2</sup> = R<sup>3</sup> = Wasserstoff)

— ω-Hydroxyalkyldisulfide (R<sup>1</sup> = —S—A<sup>2</sup>—R<sup>3</sup>, R<sup>2</sup> = Hydroxyl, R<sup>3</sup> = Wasserstoff)

—  $\omega, \omega'$ -Dihydroxyalkyldisulfide ( $R^1 = -S-A^2-R^3$ ,  $R^2 = R^3 = \text{Hydroxyl}$ ).

Von den vorstehend aufgezählten Gruppen werden die  $\omega$ -Hydroxyalkanthiole der Formel  $HO-A^1-S-H$  und die symmetrischen  $\omega, \omega'$ -Dihydroxyalkyldisulfide der Formel  $HO-A^1-S-S-A^1-OH$  besonders bevorzugt.

Die Alkylgruppen  $A^1$  bzw.  $A^2$  sind meist nur geringfügig verzweigte oder vorzugsweise geradkettige Alkylgruppen mit 4 bis 30, vorzugsweise 6 bis 24, insbesondere 7 bis 18, vor allem 8 bis 12 C-Atomen. Bei verzweigten Alkylgruppen sind normalerweise bis zu drei Methyl- oder Ethylseitenketten vorhanden.

Besonders bevorzugt werden für  $A^1$  bzw.  $A^2$  Polymethylengruppen der Formel  $-(CH_2)_n-$ , in der  $n$  für 6 bis 24, insbesondere 7 bis 18, vor allem 8 bis 12 steht.

Die Alkylgruppen  $A^1$  und  $A^2$  können gleich oder verschieden sein, bevorzugt werden allerdings wegen der leichteren Herstellbarkeit der entsprechenden Verbindungen in gleiche Gruppen  $A^1$  und  $A^2$ .

Als Lösungsmittel für die Verbindungen I eignen sich als organische Lösungsmittel vor allem Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder Ethylenglykol, Ether, z. B. Tetrahydrofuran, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykolmonobutylether (Butylglykol), Dipropylenglykolmonomethylether oder Dipropylenglykolmonoethylether, Ketone, z. B. Aceton, Butanon oder N-Methylpyrrolidon, Kohlensäureester, z. B. Kohlensäurepropylenglykolester, Polyethylenglykole, Carbonsäureester, z. B. Essigsäureethylester oder Essigsäurebutylester, oder Mischungen hieraus. Bevorzugt werden Lösungsmittelsysteme mit niedrigem Dampfdruck, insbesondere Dipropylenglykolmonomethylether, Dipropylenglykolmonoethylether oder Ethylenglykolmonobutylether (Butylglykol).

Die Applikation der Lösungen geschieht in der Regel dadurch, daß man diese Behandlungslösungen auf eine Temperatur von 15 bis 60°, vorzugsweise 15 bis 55°C, insbesondere 20 bis 40°C, einstellt und hiermit die Kupfer- und Kupferlegierungsflächen für eine Zeit von mindestens 5 sec, vorzugsweise 10 bis 60 sec, insbesondere 15 bis 40 sec, in Kontakt bringt. Das In-Kontakt-Bringen erfolgt am einfachsten durch Tauchen des zu schützenden Gegenstandes in die Lösung, man kann aber auch den Gegenstand mit der Lösung besprühen oder bepinseln.

Zur Vermeidung eines Wirkstoffüberschusses kann man die Oberfläche des Gegenstandes nach der Behandlung mit dem verwendeten, einem anderen geeigneten Lösungsmittel oder Wasser, vorzugsweise jedoch mit dem verwendeten Lösungsmittel oder Wasser, nachspülen. Ein Nachspülen ist jedoch nicht unbedingt erforderlich. Das Nachspülen geschieht beispielsweise durch Eintauchen des Gegenstandes in das Lösungsmittel oder Wasser, oder durch Überleitung des Lösungsmittels oder des Wassers über die Oberfläche des Gegenstandes. Anschließend wird die Oberfläche des Gegenstandes in üblicher Weise getrocknet, beispielsweise bei Raumtemperatur an der Luft oder im Trockenschrank bei ca. 40 bis 100°C.

Der Gehalt der Lösungen an den Verbindungen I beträgt üblicherweise 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 3 Gew.-%. Bei kleineren Gehalten als 0,01 Gew.-% ist keine Schutzwirkung mehr nachweisbar, bei größeren Gehalten als 10 Gew.-% wird eine erhöhte Beeinträchtigung der Lötbarkeit der Metalloberflächen nach einer thermischen Belastung beobachtet.

Die beschriebenen Lösungen eignen sich zum effektiven Schutz aller Metalloberflächen, die vor allem aus reinem Kupfer, aber auch aus Kupferlegierungen bestehen, so beispielsweise auch von Messingoberflächen. Man kommt zudem beim erfindungsgemäßen Verfahren mit relativ niedrigkonzentrierten Behandlungs-lösungen aus, wodurch Wirksubstanz eingespart werden kann. Von besonderer Bedeutung ist das erfindungsgemäße Verfahren für die Leiterplattentechnologie. Die auf den Gegenständen mit kupferhaltigen Oberflächen erzeugten Schutzschichten sind temperaturstabil und behindern auch nach einer thermischen Belastung die Lötvorgänge nicht.

#### Beispiele

Lösungen der Prüfungssubstanzen wurden hergestellt. Die chemische Struktur der Prüfsubstanzen, das jeweils verwendete Lösungsmittel und die Konzentration der Prüfsubstanzen in der Lösung sind in den folgenden Tabellen jeweils angegeben.

Gebohrte, kupferkaschierte Leiterplatten-Basismaterialstücke mit einer Größe von ca. 1 x 10 cm wurden 20 sec bei 30°C in einer Lösung, bestehend aus 25 ml konz. Schwefelsäure, 5 ml 30 gew.-%igem Wasserstoffperoxid, 1 Tropfen 5 gew.-%iger wäßriger Kupfersulfatlösung und 75 ml Wasser, angeätzt, mit Wasser nachgespült und Preßluft getrocknet.

Ein angeätztes Leiterplatten-Basismaterialstück wurde 20 sec bei 30°C in die Lösung der Prüfsubstanz getaucht und nach dem Abtropfen an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

Die so behandelten Leiterplatten-Basismaterialstücke wurden folgenden Prüfungen unterzogen:

#### Prüfung A (Dampftest)

Das getauchte und getrocknete Basismaterialstück wurde in einem Reagenzglas mit einem Durchmesser von ca. 3 cm und einem Volumen von 100 ml, das ca. 5 ml Wasser und einen Siedestein enthält und in ein Heizbad mit einer Temperatur von 110°C eintauchte, mit Hilfe eines Fadens und eines Glasstabs 45 min lang aufgehängt, ohne daß es in das Wasser eintauchte.

#### Prüfung B (Hitzetest)

Das Basismaterialstück wurde im Anschluß an Prüfung A 15 min im Trockenschrank bei 200°C gelagert.

## Prüfung C (Lötbarkeitstest)

- Die Lötbarkeit des kupferkaschierten Basismaterialstücks wurde durch Verzinnung in einer vertikal arbeitenden Heißverzinnungsmaschine geprüft (Löttemperatur: 240°C; Eintauchzeit: 4 sec; Flußmittel: 85 Gew.-% einer handelsüblichen Mischung mehrerer Alkoxylate/0, 45 Gew.-% Glutaminsäure-Hydrochlorid/Wasser ad 100 Gew.-%)
- Die Tabelle 1 gibt die erhaltenen Ergebnisse wieder.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1  
Erhaltung der Lötfähigkeit von kupferkaschiertem Leiterplatten-Basismaterial

Bsp. Nr.	Substanz	Konz. [Gew.-%]	Lösungsmittel	Prüfungen	Note
1	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -SH	5	Butylglykol	A + C	1
2	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -SH	0,1	Dipropylenglykol-monoethylether	A + C	1-2
3	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -SH	1	Dipropylenglykolmonoethylether	A + C	1
4	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -SH	5	Butylglykol	A + C	1-2
5	[HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> -S] <sub>2</sub>	1	Butylglykol	A + C	1-2
6	wie Bsp. Nr. 1			A + B + C	2
7	wie Bsp. Nr. 2			A + B + C	1-2
8	wie Bsp. Nr. 3			A + B + C	1-2
9	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> -SH	1	Butylglykol	A + B + C	2
10	HO-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -SH	5	Butylglykol	A + C	2-3
Zum Vergleich:					
A	2-Undecylimidazol	2	H <sub>2</sub> O/HOAc	A + C	3
B	wie Bsp. A			A + B + C	4

H<sub>2</sub>O/HOAc: ca. 0,2 gew.-%ige wäßrige Essigsäurelösung (pH 4 bis 4,5).

Benotung:

Note 1 = perfekte Verzinnung

Note 2 = leichte Fehler (geringe Entnetzung)

Note 3 = mäßige Fehler (Entnetzung, sehr geringe Nichtbenetzung)

Note 4 = sehr starke Fehler (nahezu keine Benetzung mit Lot).

Die Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann auch an Leiterplatten selbst gezeigzt werden. Hierzu

wurden anstelle von kupferkaschiertem Leiterplatten-Basismaterial durchkontaktierte, unverzinnete Leiterplatten verwendet. Diese wurden, wie oben beschrieben, geätzt, getaucht und den angeführten Prüfungen unterzogen. Danach wurden die Leiterplatten ohne Bestückung durch eine Wellenlötmaschine (Prüfung D) geschickt (Löttemperatur: 240°C; Transportgeschwindigkeit: 0,9 m/min). Als Aktivator wurde eine 2 gew.-%ige Lösung von Adipinsäure in Isopropanol verwendet.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2

Erhaltung der Lötbarkeit von nicht verzinnenden Leiterplatten

Bsp. Nr.	Substanz	Prüfungen	Note
11	wie Bsp. Nr. 1	D	1
12	wie Bsp. Nr. 2	B + D	1
13	wie Bsp. Nr. 3	B + D	1-2
14	wie Bsp. Nr. 2	A + B + D	1
15	wie Bsp. Nr. 9	A + B + D	1
Zum Vergleich:			
C	wie Bsp. A	A + B + D	3-4

#### Benotung:

Note 1 = perfekte Lötung; Lot steigt in den Lötungen empor; SMD-Flächen (Kontaktflächen für oberflächenmontierbare Bauteile) vollständig benetzt

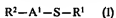
Note 2 = Lötung mit leichten Mängeln; SMD-Flächen mit geringer Entnetzung

Note 3 = Lötung mit Mängeln; Lot steigt nicht in den Lötungen empor; SMD-Flächen mit deutlicher Entnetzung

Note 4 = stark gestörte Lötung; SMD-Flächen und Lötungen nur teilweise mit Lot benetzt.

#### Patentsprüche

1. Verfahren zum Schutz von lötfähigen Kupfer- und Kupferlegierungsoberflächen vor Korrosion unter dem Einfluß der Atmosphäre, dadurch gekennzeichnet, daß man die Metalloberflächen mit einer Lösung einer oder mehrerer Schwefelverbindungen der allgemeinen Formel I



in der

R<sup>1</sup> Wasserstoff oder einen Rest der Formel  $-S-A^2-R^3$  bezeichnet, A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> geradkettige oder verzweigte C<sub>4</sub>- bis C<sub>30</sub>-Alkylgruppen bedeuten und R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder Hydroxylgruppen stehen, in Kontakt bringt, gegebenenfalls nachspült und anschließend trocknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man es für den Korrosionsschutz von Leiterplatten anwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schwefelverbindungen I solche einsetzt, bei denen A<sup>1</sup> und A<sup>2</sup> Polymethylengruppen der Formel  $-(CH_2)_n-$ , in der n für 6 bis 24 steht, bedeuten.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Schwefelverbindungen I  $\omega$ -Hydroxyalkanthiole der Formel  $HO-A^1-S-H$  oder symmetrische  $\omega,\omega'$ -Dihydroxyalkyldisulfide der Formel  $HO-A^1-S-S-A^1-OH$  einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lösungsmittel für die

Verbindungen I organische Lösungsmittel oder Mischungen von organischen Lösungsmitteln oder Mischungen von organischen Lösungsmitteln mit Wasser verwendet.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Lösungen der Verbindungen I auf eine Temperatur von 15 bis 60°C einstellt und hiermit die Metalloberflächen für eine Zeit von mindestens 5 sec in Kontakt bringt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen der Verbindungen I mit einem Gehalt von 0,01 bis 10 Gew.-% verwendet.

8. Verwendung von Lösungen einer oder mehrerer Schwefelverbindungen I gemäß Anspruch 1, 3 oder 4 zum Schutz von lötfähigen Kupfer- und Kupferlegierungsflächen vor Korrosion unter dem Einfluß der Atmosphäre.

- Leerseite -